

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 56157468 A

(43) Date of publication of application: 04 . 12 . 81

(51) Int. CI

C09D 11/00

(21) Application number: 55059603

(22) Date of filing: 06 . 05 . 80

(71) Applicant:

CANON INC

(72) Inventor:

MATSUFUJI YOJI SAKAEDA TAKESHI YANO YASUHIRO **OOTA NORIYA** HARUTA MASAHIRO

(54) RECORDING SOLUTION

(57) Abstract:

PURPOSE: An inkjet recording ink with excellent jet and clarity, water resistance, stability. prepared by dispersing a fine pigment particle in an aqueous dispersion medium, a ratio of MW of the pigment to average MW of the polymer being in a specified range.

CONSTITUTION: A recording soln. is prepared by dispersing a fine pigment particle (all org. and inorg.

pigments are usable) in an aqueous dispersion medium prepared by use of a polymer (e.g., a styrene-maleic acid copolymer) of MW 1,000W100,000, having both hydrophilic and hydrophobic structure portions as the first component and an aqueous liquid (e.g., a liquid mixture of water and diethylene glycol) as the second component. Where a ratio of MW of the pigment to average MW of the polymer is defined to range 1:2W1:150, resulting in good dispersion stability and good driving frequency responsiveness during jet.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (JP)

⑩特許出願公開

⑩ 公開特許公報(A)

昭56-157468

⑤Int. Cl.³C 09 D 11/00

識別記号 101 庁内整理番号 7455—4 J ④公開 昭和56年(1981)12月4日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 7 頁)

匈記録液

②特 願 昭55-59603

②出 願 昭55(1980)5月6日

加発 明 者 松藤洋治

東京都太田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

⑩発 明 者 栄田毅

東京都大田区下丸子3丁目30番

2 号キヤノン株式会社内

@発明者 矢野泰弘

東京都大田区下丸子 3 丁目30番

2号キヤノン株式会社内

⑫発 明 者 太田徳也

東京都大田区下丸子3丁目30番 2号キヤノン株式会社内

仰発 明 者 春田昌宏

東京都大田区下丸子3丁目30番 2号キャノン株式会社内

⑪出 願 人 キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番

2号

個代 理 人 弁理士 丸島儀一

明細さの浄密(内容に変更なし) 明 細 書

1. 発明の名称

記 錄 液

2. 特許請求の範囲

親水性構造部分と疎水性構造部分とを共に有 する重合体を含む水性分散媒中に顔料微粒子を 分散して成り、被記録材に記録を為す為の記録 液において、該顔料の分子量と該重合体の平均 分子量との比が1:2から1:150の範囲にあ ることを特徴とする記録液。

3. 発明の詳細な説明

本発明は記録液、とりわけ記録ヘッドの吐出 オリフイスから吐出させ液滴として飛翔させて 記録をおこなりいわゆるインクジェット記録の ための記録液に関する。更に詳しくは、高分子 分散剤によつて顔料を分散させた記録液に関す

現在知られる各種記録方式の中でも、 記録時に駆音の発生がほとんどないノンインパクト記

録方式であつて、且つ、高速記録が可能であり、 しかも普通紙に特別の定着処理を必要とせずに 記録の行なえる所謂インクシととはない。 極めて有用な記録方式であると認めたれたに はなったまではないであれていた。 様々な方式が提案され、改良がれたもの もれたものもあれば、現在もある。 の努力が続けられているものもある。

このインクジェット記録法は、インクと称される記録用液体の小液滴 (droplet) を種々の作用原理で飛翔させ、それを紙等の被記録部材に付着させて記録を行なりものである。

これに適用するインクは基本的に染料とその 溶媒とから組成されるものであり、そのインク 物性は前記染料固有の性質に左右されるところ が大である。従つて、従来、主として水溶性の 染料を含むインクを用いたインク画像が、水溶 性染料の物性に左右されて、その耐水性、耐光 性に於て劣つたものとなると言う欠点があつた。

. 特開昭 56-157468(2)

にも拘らず、インクシェット記録方法に気にては、用いるインクに対して、吐出条件(圧電素子の駆動電圧、駆動周波数、吐出オリフィスの形状と材質、吐出オリフィス径等)にマッチングした液物性(粘度、表面張力、電導度等)を有していること、長期保存に対して安定でインクジェット装置の目詰まりを起さないことででは、被記録材(紙、フィルム等)に対して定着が速

本発明は、前述した従来技術の欠点を除き、
吐出安定性、長期以及性、定常性、定常性、定常性、定常性、耐光性を同時に満足し、要には臭気、群性がなく引火性等の安全性に優れた実用性の高を担供することを目がなった。要には駆動周波数応答性に優れ、的と連記録に適したものである。

而して、斯かる本発明の記録液に於ては、親水性構造部分と疎水性構造部分とを共に有する 重合体を含む水性分散媒中に顔料微粒子を分散 して成り、該顔料の分子量と該重合体の平均分 子量との比が1:2から1:150の範囲にある ことを特徴としている。

ここで、 本発明の 顔料系インクに就いて詳細 に説明する。

類料粒子は、水等の溶媒中に溶解しない為、 それを単にインク溶媒中に混合分散しても、直 ちに凝集や沈降を生じて、溶媒から分離するの で、実用可能なインクを組成することはできない。従つて、との様な顔料系のインクを組成する る際には、顔料粒子に対する良好な分散媒が必 要とされる。

そとで、斯かる分散媒の第1成分として、親 水性構造部分と疎水性構造部分とを共に有する 重合体(・・・分散剤)を用い、その第2成分 として水性液体を使用する方法がある。この分 散媒は、約1~20 cps の粘度範囲に於て、極 めて安定に前記顔料粒子を分散させ得る。

上記分散媒の第1000~100000の自分をは、分子量1000~100000の自分を対けるのでは、分子量1000~100000の自分を対けるののの自分を対けるのの自分を対けるののの自分を対けるののの自分を対したができませんができませんができません。のの自分を対したができません。のの自分を対したができません。ののは、カースを対したができません。ののは、カースを対したができません。というないが、カースを対したが、カースを対したが、カースを対したが、カースを対したが、カースを対したが、カースを対したが、カースを対したが、カースを対したが、カースを対したが、カースを対したが、カースを対したが、カースを対したが、カースを対して、カースを対したが、カースを対して、カースを対しなりでは、カースを対してものでは、カースを対しなりでは、カースを対しなりでは、カースを対しなりでは、カースを対しては、カースを対しなりでは、カースを対しなりでは、カースを対しなりでは、カ

上記の重合体に更に例えばアクリロニトリル、 酢酸ビニル、(メタ)アクリルアミド、 N ーメ チロール(メタ)アクリルアミド、塩化ビニル、 塩化ビニリデン、エチレン、ヒドロキシエチル アクリレート、グリンジルメタクリレート、ヒ

ドロキシプペピルメタクリレート、等のモノマ — が共重合されていてもよい。これらの髙分子 分散剤の幾つかは市販されており又公知の重合 方法により容易に合成できる。ところで、この 重合体を第2成分である水性液体に可溶化する かコロイド状に分散させる目的で重合体の塩を 形成するととが必要である。上記重合体と塩を 形成する相手としては、アルカリ金属である Na、Kの他、モノー、ジー或はトリー(メチル アルミ)、モノー、ジー、或はトリー、(エチ ルアルミ)等の脂肪族アミン、モノー、ジー、 或はトリー(エタノールアミン)、モノー、ジ 一、或はトリー(プロパノールアミン)、メチ ルエタノールアミン、 ジメチルエタノールアミ ン等のアルコールアミンや、モルホリン、N-メチルモルホリン等がある。

. そして、上記重合体に於ては、親水性構造部分となるモノマー単位の比率が特に重要である。 つまり、カルボキシル基、スルホン酸基、或は 硫酸エステル基等の親水性構造部分となるモノ

上記の比W./W. の値がほぼ 1/2 から 1/150 の範囲にあるとき分散液の安定性と吐出に於ける駆動周波数応答性が良好でありこれをはずれるに従つて駆動周波数応答性が減少する傾向のあるととを明らかにし、本発明をなすに至つた。

本発明で用いるインクに於て、上記重合体の使用量は、頻料 100 重量部当り、略々、5~300重量部、更に好ましくは、略々、10~150重量の範囲とされる。斯かる範囲の上限を超えるとインクの色濃度が低下したり、インクの制度が適正値に保たれなくなると言つた不都合がある。又、下記下限を下まわるときには、顔料粒子の分散安定性が不良になる。

本発明の記録液を組成する水性液体成分としては、水取いは水と水溶性有機溶剤が挙げられる。水溶性有機剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、 n - プチルアルコール、 iso - プチルアルコール、 tert- プチルアルコール、 iso - プチルアルコール、

ここにおいて本発明者は種々実験の結果、顔料の分子量Wと該重合体の平均分子量Wと該重合体の平均分子量Wとの比W/W。と分散液の安定性及び駆動周波数応答性との間に密接な関連性があることを見出した。 すなわち、顔料と重合体の分子量を変えた種々の分散液を調製して検討をおこなつたところ、

フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリ ルアルコール等のアルコール類;アセトン、メ チルエチルケトン、ジアセトンアルコール等の ケトン又はケトアルコール類;モノエタノール アミン、ジェタノールアミン、トリエタノール アミン等のアルカノールアミン類;ジメチルホ ルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド 類;テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエー テル類、酢酸エチル、安息香酸メチル、乳酸エ チル、エチレンカーポネート、プロピレンカー ポネート等のエステル類、エチレングリコール、 ジェチレングリコール、トリエチレングリコー **ル、プロピレングリコール、テトラエチレング** リコール、ポリエチレングリコール、グリセリ ン、 1、2.6 - ヘキサントリオール、テオジグリ コール等の多価アルコール類;エチレングリコ ールモノメチル(或はエチル)エーテル、ジェ チレングリコールモノメチル(或いはエチル) エーテル、プロピレングリコールモノメチル (或いはエチル)エーテル、トリエチレングリ

コールモノメチル(或いはエチル)エーテル、 ジェチレングリコールジメチル(或いはエチル) エーテル等のアルキレングリコールから誘導さ れた低級アルキルモノ或いはジェーテル類; ピロリドン、Nーメチルー2ーピロリドン、1、3 ージメチルー2ーイミダンリジノン、モルホリン等の含窒環状化合物等を挙げることができる。

とれらの多くの容剤の中でも、配録液に対対して要求される種々の特性の改良の為にはアルカール類、よりのエールがはましてアルカールのアルカールのの成分の含有量は、一般にはが全重して、重量パーセントで、一般には小車をはなって、をして物性値の~50%の範囲とされる。

又、 この時の水の含有量は、 記録液全重量に 対して、 重量パーセントで、 5 ~ 9 0 %、 より 好ましくは 1 0 ~ 7 0 %、 更に好ましくは 2 0

て組成され、その調製には、各種の方法が採用 できる。例えば、上記各成分を配合し、それを ボールミル、ロールミル、スピードラインミル、 ホモミキサー、サンドグランダー等を用いて混 合摩砕する方法を採用する。

尚、顔料の分散工程は、できるだけ顔料が高 濃度の状態に於て行ない、分散処理の後、これ を水性液体で希釈して、インクの粘度は、最終 的に約1~15 cps、好ましくは約2~10 cpsに調整される。

そして、この記録液は、

(1) 広範囲の記録液吐出条件(圧電素子の駆動電圧、駆動周波数、吐出ォリフイスの形状と材質、吐出オリフイス径等)にマッチングした液物性(粘度、表面張力、電導度等)を有しており、特に高い駆動周波数に対する応答性に優れている。

~ 7 0 % の範囲内とされることご好ましい。

又、本発明の記録液には上記の必須成分のほかに、従来公知の各種添加剤、例えば、界面活性剤、塩類、合成及び天然樹脂、各種染料等を 併用することもできる。

本発明の記録液は、叙上の各成分を主体にし

- (2) 長期保存に対して安定でインクジェット装置の目詰まりを起さない。
- (3) 被記録材(紙、フイルム等)に対して定着が速く且つ確実であつて、しかもドットの周辺が滑らかでにじみがない。
- 4. 形成された画像の色調が鮮明で濃度が高い。
- (5) 形成された画像の耐水性、耐水性が優れている。
- (6) 記録液周辺材料(収容器、連結チューブ、シール材等)を侵さない。
- (7) 臭気、毒性が少なく、引火性等の安全性に 優れたものである等の諸特性を備えている。 とこで実施例を示して本発明を更に詳説する。 実施例1

スチレンーマレイン酸塩共重合体(分子量約1500、商品名 S M A レジン 1440H、 アルコケミカル製) 6 部、トリエタノールアミン 2 部、水6 0 部、エチレングリコール 2 5 部、フタロシアニンブルー(分子量 560) 7 部を加え、ボールミルで 4 8 時間分散し、顔料分散液を得た

(顔料の分子量と重合体の平均分子量の比 W₁ /W₂ = 1/27)。分散しえなかつた粗粒子を超遠心分離機にかけて除き、インクジェット用記録液を得た。該記録液を用いて、ピェゾ振動子によつて記録液を吐出させるオンデマンド型記録ヘッド(吐出オリフイス径 5 0 μ・ピェゾ振動子駆動電圧 6 0 V、周波数 2 0 KHz)を有する記録装置により、印字特性の検討を行なつた。

また、記録ヘッド内の記録液に熱エネルギーを与えて液滴を発生させ記録を行なりオンデマンドタイプのマルチヘッド(吐出オリフイス径35μ、発熱抵抗値150Ω、駆動電圧30V、周波数5 KHz)を有する記録装置を用いて上と同様の検討を行なった。

いずれの場合も得られた記録画像は耐光性、耐水性がきわめてすぐれ、色調が鮮明で濃度が高く、ドットの周辺がなめらかでにじみやぼけがなく、さらに安定性が良好であつた。また記録なは長期保存しても顔料粒子の凝集や沈降を起さず、安定な吐出がおこなわれた。

10部にジェチレングリコールモノエチルエーテル20部、水64部、ボルドー5B(分子量270)6部を加え、ボールミルで48時間分散して分散液を得た(W₁/W₂ = 1/7.4)。粗粒子を除いたのち実施例1と同様にして検討をおこなつたところ、実施例1と同様のすぐれた結果を得た。

実施例5

エチルアクリレートーアクリル酸共重合体 (分子量約 5000) 5 部に水 4 0 部、エチレングリコール 4 5 部、ピラゾロンレッドB (分子量 738) 1 0 部を加え、ボールミルで 4 8 時間分散して分散液を得た (W₁/W₂ = 1/6.8)。粗粒子を除いたのち 実施例 1 と同様にして検討をおこなつたところ、実施例 1 と同様のすぐれた結果を得た。

実施例 6

スチレンーオクチルアクリレートーイタコン 酸モノエチルエステル共重合体(分子量約 8000)5部にトリエタノールアミン1部、水

実施例2

ジイソプチレンーマレイン酸塩共重合体(分子量約10000)6部にモルホリン10部、ジエチレングリコール17部、水60部、アントアントロンオレンジ(分子量456)7部を加えポールミルで48時間分散し、分散液を得た(W./W2=1/22)。粗粒子を除いた後、実施例1と同様にして検討をおこなつたところ、実施例1と同様すぐれた結果を得た。

実施例3

縮合ナフタリンスルホン酸塩(分子量約
1200、商品名デモールN、花王アトラス㈱製)
5 部にエタノールアミン1部、グリセリン20
部、水74部、バラレッド(分子量 265) 5 部
を加え、ボールミルで48時間分散し、分散液
を得た(W₁/W₂ = 1/45)。粗粒子を除いたのち実
施例1と同様にして検討をおこなつたところ、
実施例1と同様のすぐれた結果を得た。

奥施例 4

ポリアクリル酸アンモニウム (分子量約 2000)

5 9 部、ジェチレングリコールモノエチルエーテル 2 5 部、ベンジジンイエロー G (分子 M 720) 1 0 部を加えボールミルで 4 8 時間分散して分散液を得た (W/W2 = 1/11)。粗粒子を除いたのち実施例 1 と同様にして検討をおこなつたところ、実施例 1 と同様のすぐれた結果を得た、

ととで、重合体(分散剤)の合成例及び実施 例 を 示して本発明を更に詳説する。

分散剤合成例(部数は重量部)

例 1. 攪拌器付きの四つロセパララルフララスコール 5 0 部、インスルホン酸 かっしん 6 0° で、アクリカム 0.5 部で、過硫酸 アンカム 0.5 部を混っていまする。別にカートで入れる 0 分かって、 10 で 10 分かって、 10 分子量は約 5 万であつた。

例 2. 例 1.と同様のフラスコにメチルメタアク

リレート 8[°]部、スチレン 5 部、イタコン酸 15部、ペンゾイルパーオキサイド1部、ラ ウリルメルカプタン1部、 ジアセトンアルコ ール50部、エチレングリコール20部を仕 込み窒素ガスを通しながら6時間重合した。 得られた重合体の分子量は約3万であつた。 以下例2と同様の方法で下記の原料から重合体 を得た。

T 14 14 0				
例 3. [スチレン	1	0	晋	
例 3. { スチレン アクリロニトリル メタクリル酸	•	5	"	
メタクリル酸	1	0	"	
ヒドロキンエチルメタアクリレート アゾピスインプチロニトリル		5	"	
アゾピスインプチロニトリル		-	"	
エチレングリコールモノメチルエーテル	1	9	#	
プタノール	5	0	#	
(Д 子 县 : 約 1	万	5	千)

(分子量:約1万5千)

持開码	56-1	57	468	(6)

特翩昭56-157	特開昭56-157468(6)				
例 4. { ピニルナフタンン	1 0 部				
ジメチルアミノメタアクリレート	5 #				
無水マレイン酸	1 0 "				
- メチルエチルケトンパーオキサイド	1 "				
例 4. (ビニルナフタレン ジメチルアミノメタアクリレート 無水マレイン酸 - メチルエチルケトンバーオキサイド イソプロピルアルコール トリエタノールアミン	6 0 "				
トリエタノールアミン	1 4 "				
(分子量;	約2万)				
例 5. 無 水 マ レ イ ン 酸 ジエタノールアミン アゾピスイソプチロニトリル エチルアクリ レート エチルカルピトール エチレングリコールモノメチルエーテル	1 0 部				
無水マレイン酸	1 · 0 - #				
ジエタノールアミン	2 "				
アゾピスインプチロニトリル	1 "				
エチルアクリレート	5 //				
エチルカルピトール	2 3 "				
エチレングリコールモノメチルエーテル	5 0 "				
(分子量	; 約 3 万)				
例 6. [スチレン	5 部				
イタコン酸モノエチルエステル	5 #				
メタアクリル酸	1 0 "				
2-エチルヘキシルメタクリレート	1 0 "				
ベンゾイルバーオキサイド	1 "				
nープロピルアルコール	4 8 "				
例 6.	20 / ; 約8万)				

実施例7

合成例1で得た重合液20部にジメチルアミ ノエタノール1部、水50部、エチレングリコ ール20部、フタロシアニンプルー(分子量 560) 5 部を加え、ポールミルで 4 8 時間分散 し、顔料分散液を得た(顔料の分子量と重合体 の平均分子量の比W₁/W₂ = 1/89)。分散しえなか つた粗粒子を超遠心分離機にかけて除き、イン クジェット用記録液を得た。該記録液を用いて ピエゾ振動子によつて記録液を吐出させるオン デマンド型記録ヘッド(吐出ォリフイス径 5 0 μ・ピエン振動子駆動電圧 6 0 V 、 周波数 4 KHz)を有する記録装置により、印字特性の 検討を行なつた。

また、記録ヘッド内の記録液に熱エネルギー を与えて液滴を発生させ記録を行なりオンデマ ンドタイプのマルチヘッド(吐出オリフイス径 3 5 4 、 発熱抵抗体抵抗值 1500、駆動電圧 3 0 V、周波数 2 KHz)を有する記録装置を用いて 上と同様の検討を行なつた。

いずれの場合も得られた記録画像は耐光性・ 耐水性がきわめてすぐれ、色調が鮮明で濃度が 高く、ドットの周辺がなめらかでにじみやほけ がなく、さらに定着性が良好であつた。また記 録液は長期間保存しても顔料粒子の凝集や沈降 を起さず、安定な吐出がおこなえた。

実施例8

合成例2で得た重合液20部にモルホリン1 部、水60部、アントアントロンオレンジ(分 子量 456) 7 部を加えポールミルで 4 8 時間分 散し、分散液を得た(W₁/W₂ = 1/66)。 粗分子 を除いた後、実施例1と同様にして検討をおこ なつたところ、実施例1と同様のすぐれた結果 を得た。

実施例9

合成例 3 で得た 重合液 2 5 部にエタノールア ミン 1 部、 水 2 5 部、 パラ レツ ド (分子量 265) 5 部を加え、ポールミルで48時間分散し、分 散液を得た (W₁/W₂ = 1/57)。粗粒子を除いたの ち実施例1と同様にして検討をおこなつたととろ、

特開昭56-157468(7)

実施例1と同様のすぐれた結果を得た。 実施例10

合成例4で得た重合液20部にジエチレング リコールモノエチルエーテル10部、水40部、 ボルドー5B(分子量270)6部を加え、ボー ルミルで48時間分散して分散液を得た。

 $(W_1/W_2 = \frac{1}{74})$ 。粗粒子を除いたのち実施例 1 と同様にして検討をおこなつたところ、実施例 1 と同様のすぐれた結果を得た。

奥施例11

合成例 5 で得た重合液 1 5 部に水 4 0 部、 ビラゾロンレッド B (分子量 738)を加え、ボールミルで 4 8 時間分散して分散液を得た ($W_i/W_i = \frac{1}{41}$)。粗粒子を除いたのち実施例 1 と同様にして検討をおこなつたところ、実施例 1 と同様のすぐれた結果を得た。

実施例12

合成例 6 で得た重合液 1 5 部にトリエタノー ルフミン 1 部、水 4 5 部、エチレングリコール モノエチルエーテル 1 5 部、ペンジジンイエロ

手 続 補 正 魯 (方式)

昭和55年8月17日

特許庁長官 川 原 能 雄 殿

- 事件の表示
 昭和55年特許願 第59603号
- 発明の名称
 記録液
- 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人 住 所 東京都大田区下丸子3-30-2 名 称 (100) キャノン株式会社 代表者 賀 来 龍 三 郎

4. 代 理 人

居 所 〒146 東京都大田区下丸子3-30-22 キャノン株式会社内(電話758-2111)

氏名 (6987) 弁理士 丸 島 儀 一 『

-G (分子量 720) 5 部を加えポールミルで 48 を 得た ($W_1/W_2=\frac{1}{111}$)。 粗粒子を除いたのち実施例 1 と同様にして検討をおとなつたところ、実施例 1 と同様のすぐれた結果を得た。

出願人 キャノン株式会社 代理人 丸 島 穣 一

- 5. 補正命令の日付昭和55年7月29日 (発送日)
- 6. 補正の対象 明細書の全文
- 7. 補正の内容 明細書の浄書(内容に変更なし)、 別紙のとおり。